

61

Int. Cl.:

C 01 b, 17/42

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 i, 17/42

BEST AVAILABLE COPY  
BEST AVAILABLE COPY (USPTO)

10

11

# Offenlegungsschrift 2026 818

21

Aktenzeichen: P 20 26 818.2

22

Anmeldetag: 2. Juni 1970

43

Offenlegungstag: 16. Dezember 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

64

Bezeichnung:

Verbessertes Verfahren zur katalytischen Oxydation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Farbenfabriken Bayer AG, 5090 Leverkusen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt:

Guth, Hans, Dipl.-Ing. Dr., 5674 Bergisch Neukirchen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

UI-2026818

## FARBENFABRIKEN BAYER AG

GB/Schr

LEVERKUSEN-Bayerwerk

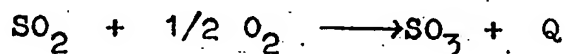
Patent-Abteilung

- 1. Juni 1970

Verbessertes Verfahren zur katalytischen Oxydation  
von SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub>

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur katalytischen Oxydation von hochprozentigen SO<sub>2</sub>-haltigen Gasen.

Bei der Herstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren wird technisch erzeugtes Schwefeldioxid im Gemisch mit überschüssiger Luft an Katalysatoren, z. B. Vanadinpentoxid-Kieseloxid-Kontakten bei geeigneter Temperatur verbrannt. Der Kontakt muß durch die heißen umzusetzenden Gase auf eine bestimmte Mindesttemperatur, die sogenannte Anspringtemperatur, gebracht werden, die bei jeder technischen Kontaktmasse je nach Zusammensetzung und Herstellungsverfahren einen anderen Wert haben kann, z. B. 450° C. Unterhalb dieser Anspringtemperatur verläuft die Reaktion



nicht mit hinreichender Geschwindigkeit und Wärmeentwicklung, so daß sie zum Stillstand kommt. Beim Durchgang des Gases durch die Kontaktmasse tritt Erwärmung ein und zwar proportional dem Umsetzungsgrad. Bei einer bestimmten, von der Anfangszusammensetzung des Gases abhängigen Temperatur, z. B. 580° C, kommt die Reaktion zum Stehen, weil dann die Bildungsgeschwindigkeit des Schwefeltrioxids genau so groß ist wie seine Zerfallgeschwindigkeit. Um in jeder Kontaktstufe einen

1

möglichst hohen Umsatz zu erzielen, muß man die Temperaturspanne, d. h. die Temperaturdifferenz zwischen Eingangstemperatur der Gase in den Kontakt und der Gleichgewichtstemperatur möglichst groß halten, was nur durch eine niedrige Eingangstemperatur möglich ist.

Bei Kontaktanlagen mit optimaler Wärmeisolierung wählt man daher die oben definierte Anspringtemperatur des Kontaktmaterials als Gaseintrittstemperatur.

Wenn nun das für die Reaktion benutzte  $\text{SO}_2$ -haltige Gas einen hohen  $\text{SO}_2$ -Gehalt besitzt - bei modernen Anlagen werden  $\text{SO}_2$ -Gehalte von 10 % und mehr verwendet - werden vor allem in der ersten Kontaktstufe erhebliche Wärmemengen frei, so daß die zulässige Temperatur leicht überschritten wird. Ohne besondere Maßnahmen treten bei der Umsetzung in der ersten Kontaktstufe Temperaturen von weit mehr als  $600^\circ \text{C}$  auf, falls die Eintrittstemperatur auf etwa  $450^\circ \text{C}$  gehalten wird.

Bei Schwefelverbrennungsgasen ist auf Grund des günstigeren  $\text{O}_2/\text{SO}_2$ -Verhältnisses eine Kontaktierung auch bei  $\text{SO}_2$ -Konzentration von über 12 % möglich. Je höher nun die  $\text{SO}_2$ -Konzentration der Kontaktgase gewählt wird, um so höher muß die Eintrittstemperatur liegen, um die Kontaktfähigkeit der Masse zu erhalten, was natürlich eine weitere Temperaturerhöhung bis  $640$  bis  $650^\circ \text{C}$  in der ersten Horde zur Folge hat. Bei diesen hohen Temperaturen können aber bereits die Katalysatoren geschädigt werden, abgesehen davon, daß zu hohe Temperaturen die Vorrichtungen stark beanspruchen.

Es ist bereits bekannt, die Temperatur in den Kontaktstufen durch das Einbringen von kalten Gasen herabzusetzen. Auch die

indirekte Wärmeabfuhr über eingebaute Wärmeaustauscher ist bekannt. Diese Maßnahmen reichen jedoch häufig nicht aus, um vor allem eine örtliche Überhitzung der Kontaktmasse zu vermeiden, vor allem dann, wenn  $\text{SO}_2$ -haltige Gase von 9 % und mehr verwendet werden.

Vorgeschlagen wurde ferner ein Verfahren zur katalytischen Oxydation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  in mehreren Kontaktstufen, bei dem man einen Teil der umzusetzenden Gase nach Vorerhitzung auf zumindest die Anspringtemperatur mit Strömungsgeschwindigkeiten von 0,6 bis 2,0 m/sec durch einen dem Hauptkontakt vorgeschalteten Vorkontakt führt und die aus dem Vorkontakt austretenden Gase mit solchen Mengen an kälteren  $\text{SO}_2$ -haltigen Gasen vermischt, daß das Mischgas 20 bis 30 % des ursprünglichen  $\text{SO}_2$  in Form von  $\text{SO}_3$  enthält, wobei die Temperatur des Mischgases nicht unter die der Anspringtemperatur des Hauptkontaktes gesenkt wird. Das erhaltene Mischgas wird dann wie üblich weiter katalytisch zu  $\text{SO}_3$  umgesetzt.

In der deutschen Auslegeschrift 1 066 557 wird ferner ein Verfahren beschrieben, bei dem ein Teilstrom der Reaktionsgase aus einer Kontaktstufe zur indirekten Aufheizung der frischen Gase auf die Anspringtemperatur verwendet wird. Außerdem können diese schon teilweise umgesetzten Gase auch direkt mit den frischen Gasen vermischt werden. Diese Verfahrensweise ermöglicht zwar eine gute Wärmeregulierung des Kontaktsystems, muß aber wegen des Inertgasanteils große Gas-mengen im Kreislauf führen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur katalytischen Oxydation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  in mehreren Kontaktstufen mit einer Zwischenabsorption des intermediär gebildeten  $\text{SO}_3$  nach einem  $\text{SO}_2$ -Umsatz von etwa 80 bis 95 %, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man den  $\text{SO}_2$ -haltigen Gasen

vor dem Einbringen in die erste Kontaktstufe zusammen mit zumindest einem Teilstrom der notwendigen Verdünnungsluft etwa 2 bis 10 Volumenprozent  $\text{SO}_3$  zusetzt, wobei dieser  $\text{SO}_3$  haltige Teilstrom durch Ausblasen von Oleum erzeugt wird.

Durch diesen  $\text{SO}_3$ -Zusatz erreicht man, daß die Umsetzung bereits mit einem gewissen  $\text{SO}_3$ -Anteil beginnt, was einem Vorumsatz gleichkommt. Das Gleichgewicht in der ersten Horde wird sich nun bei einem höheren  $\text{SO}_3/\text{SO}_2$ -Verhältnis einstellen als bei der Umsetzung von reinem  $\text{SO}_2$ . Dadurch wird erreicht, daß die Reaktionstemperatur im Vorkontakt unter die Temperatur von 620 bis 630° C, die sich z. B. bei der Umsetzung von reinen 10 %igen  $\text{SO}_2$ -Gasen einstellt, gesenkt wird.

Der  $\text{SO}_3$ -Zusatz kann dadurch erreicht werden, daß die erforderliche Verdünnungsluft oder je nach der Konzentration der Verbrennungsgase ein Teil der Verdünnungsluft durch einen mit Oleum berieselten Turm geleitet wird.

Dabei sättigt sich die Luft je nach Konzentration und Temperatur des bei der Oleumproduktion im Kreislauf geführten Oleums auf etwa 15 bis 25 %  $\text{SO}_3$ -Gehalt an.

Es ergibt sich, daß z. B. ein Zusatz von 2 %  $\text{SO}_3$  zum Kontaktgas mit 10 %  $\text{SO}_2$  eine Temperatursenkung nach dem Vorkontakt von etwa 25° C gegenüber der Umsetzung ohne  $\text{SO}_3$ -Zusatz ergibt. Der Luftanteil, der mit  $\text{SO}_3$  zu sättigen ist, entspricht je nach  $\text{SO}_3$ -Gehalt etwa 10 % der Gesamtluftmenge. Durch diese einfache Maßnahme, die Temperatur im Vorkontakt zu senken, hat man es in der Hand, auch höherprozentige Gase als 10 %  $\text{SO}_2$ , z. B. 12 %  $\text{SO}_2$  und höher katalytisch zu verarbeiten, ohne daß gefährlich hohe Temperaturen auftreten. Das Mischgas wird dann in bekannter Weise im Hauptkontakt in einer oder mehreren Stufen weitgehend zu  $\text{SO}_3$  umgesetzt, ohne daß an irgendeiner Stelle des Kontaktovens unzulässig hohe Temperaturen z. B.

über 600 bis 620° C auftreten. Der Hauptkontakt ist in bekannter Weise in zwei oder mehreren Stufen, vorzugsweise mit zwischengeschalteten Wärmeaustauschern oder äquivalenten Vorrichtungen unterteilt.

Ferner wird in bekannter Weise in eine der letzten Stufen, vorzugsweise vor der letzten Kontaktstufe eine Zwischenabsorption, z. B. gemäß Verfahren der US-Patentschrift 3 259 459, eingeschaltet. Man kann diese Arbeitsweise für jeden der bekannten  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ -Katalysatoren anwenden. Bevorzugt werden Vanadin-Katalysatoren verwendet. In den einzelnen Kontaktstufen können gleiche oder verschiedene Katalysatoren verwendet werden.

Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß die beim Sättigen der Zusatzluft mit  $\text{SO}_3$  aus dem Oleumkreislauf entzogene Wärme im Gegensatz zur normalen Kühlung des Oleums, bei der die Wärme als Verlustwärme abgeführt wird, als Nutzwärme gewonnen, z. B. in Form einer zusätzlichen Dampferzeugung. Außerdem ist eine weitere Erhöhung der Dampfausbeute durch die Möglichkeit, mit höher konzentrierten Gasen arbeiten zu können, gegeben.

Mit der Figur wird das erfindungsgemäße Verfahren am Beispiel eines Schwefelverbrennungsgases beschrieben. Bei dieser Ausführungsform werden die Gase nach einer weitgehenden Umsetzung des  $\text{SO}_2$  (ca. 90 %) einer Zwischenabsorption unterzogen und dann anschließend in einer letzten Kontaktstufe zu etwa 99,7 % umgesetzt. Einzelheiten des Verfahrens werden z. B. in der deutschen Auslegeschrift 1 136 988 beschrieben.

## 6

In der Figur haben die Zahlen die folgende Bedeutung:

- 1 = Schwefel-Verbrennungssofen
- 2 = Abhitzkessel
- 3 + 3a = Mischkammern
- 4 = Kontaktkessel
- 5 =  $\text{SO}_3$ -Austreibturm
- 5a = Oleumturm
- 5b = Säurekühler
- 5c = Zwischenabsorption
- 6 = Wärmeaustauscher
- 7 = Wärmeaustauscher
- 8 = Endabsorption
- 9 = Gebläse für getrocknete Luft
- 10 + 11 = Überhitzer

Schwefel und Luft werden in einem Schwefel-Verbrennungssofen (1) stöchiometrisch verbrannt. In einem nachgeschalteten Abhitzkessel (2) werden die Verbrennungsgase auf etwa  $800^\circ\text{C}$  gekühlt. In zwei nachgeschalteten Mischkammern (3 und 3a) wird die restliche Luft zur Verdünnung der Gase bis auf etwa 10 %  $\text{SO}_2$ -Gehalt zugegeben. Ein Teil der Verdünnungsluft, in dem angeführten Beispiel etwa 10 %, wird durch einen  $\text{SO}_3$ -Austreibturm (5) geleitet, der flüssigkeitsmäßig parallel zu einem Oleumturm (5a) geschaltet ist, wo sie sich mit  $\text{SO}_3$  aufsättigt. Bei einer Oleumkonzentration von 35 % und einer Auflauftemperatur von  $70^\circ\text{C}$  sättigt sich die durchgeleitete Luft bis auf etwa 20 %  $\text{SO}_3$ -Gehalt auf. Durch die Beimischung der  $\text{SO}_3$ -haltigen Luft steht nun ein Kontaktgas folgender Zusammensetzung zur Verfügung: 10 %  $\text{SO}_2$ , 2 %  $\text{SO}_3$ , Rest Sauerstoff und Stickstoff, das in üblicher Weise in einem Kontaktofen (4) umgesetzt wird. Durch eine  $\text{SO}_3$ -Zugabe von 2 % stellt sich bei einer Eintrittstemperatur von  $450^\circ\text{C}$  eine

Kontakttemperatur nach der ersten Horde von etwa  $595^{\circ}\text{C}$  ein.

Auf die beschriebene Weise lassen sich Schwefelverbrennungsgase mit einer Konzentration von 9 bis 12 Volumenprozent  $\text{SO}_2$  und sogar noch höheren  $\text{SO}_2$ -Gehalten sehr wirtschaftlich und gefahrlos, vor allem für die erste Kontaktstufe umsetzen. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich jedoch in gleicher Weise auch auf  $\text{SO}_2$ -haltige Gase anderer Herkunft, d. h. aus Spalt- oder Röstprozessen anwenden. Die hochprozentigen Gase, wie sie in modernen Spalt- und Röstanlagen anfallen, werden nach der Reinigung vor, während oder nach dem Aufheizen auf die Anspringtemperatur mit der erforderlichen Menge an Verdünnungsluft vermischt, von der entweder ein Teilstrom oder aber die Gesamtmenge mit  $\text{SO}_3$  beladen wird. Die Durchführung des Verfahrens bietet im übrigen gegenüber dem Verfahren mit Schwefelverbrennungsgasen keinerlei Besonderheiten.

Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand von Beispielen näher erläutert:

#### Beispiel 1

Bei einer 800 tato  $\text{SO}_3$ -Anlage werden bei der Kontaktierung von 10 %igen Gasen ca.  $87\,000\text{ Nm}^3/\text{h}$  Luft getrocknet, wovon ca.  $45\,000\text{ Nm}^3/\text{h}$  zur stöchiometrischen Verbrennung zu  $\text{SO}_2$  verbrannt werden. Die sich einstellende Verbrennungstemperatur von  $1\,650^{\circ}\text{C}$  wird in dem nachgeschalteten Abhitzekessel auf  $800^{\circ}\text{C}$  heruntergekühlt. Die restlichen  $42\,000\text{ Nm}^3/\text{h}$  Luft werden anschließend den auf  $800^{\circ}\text{C}$  gekühlten Verbrennungsgasen beigemischt, wobei sich bei einer Verdünnung auf 10 %  $\text{SO}_2$  die für die Katalyse erwünschte Temperatur von  $450^{\circ}\text{C}$  einstellt. Ein Teil dieser Verdünnungsluft, im vorliegenden Beispiel



8

8 700 Nm<sup>3</sup>/h, wird jedoch vorher durch den SO<sub>3</sub>-Sättigungsturm, der dem eigentlichen Oleumturm flüssigkeitsseitig parallel geschaltet ist, geleitet, wo sie sich mit 20 % SO<sub>3</sub> = 1 600 Nm<sup>3</sup> SO<sub>3</sub> belädt, so daß sich ein Kontaktgas mit folgender Zusammensetzung ergibt:

87 000 Nm<sup>3</sup>/h SO<sub>2</sub>  
 1 600 Nm<sup>3</sup>/h SO<sub>3</sub>  
 9 600 Nm<sup>3</sup>/h O<sub>2</sub>  
 68 700 Nm<sup>3</sup>/h N<sub>2</sub>

Beim Durchgang durch die erste Kontakthorde erwärmt sich das Gas von 450 auf 595° C. Der Umsatz beträgt nach der ersten Horde 71 %. Nach weiterem Umsatz in den folgenden drei Stufen mit Zwischenabsorption vor der letzten Stufe wird ein Gesamtumsatz an SO<sub>2</sub> von 99,7 % erzielt.

### Beispiel 2

Das Pyritröstgas (34 000 Nm<sup>3</sup>/h) einer 400 tato SO<sub>3</sub>-Anlage hat beim Verlassen des mit Kühlung arbeitenden Röstaggregates eine Zusammensetzung von

14 % SO <sub>2</sub>	= 4 750 Nm <sup>3</sup> /h SO <sub>2</sub>
83,2 % N <sub>2</sub>	= 28 300 Nm <sup>3</sup> /h N <sub>2</sub>
2,8 % O <sub>2</sub>	= 950 Nm <sup>3</sup> /h O <sub>2</sub>

Zum Verdünnen auf ein kontaktfähiges Gemisch mit 11 % SO<sub>2</sub> werden 9 000 Nm<sup>3</sup>/h Luft benötigt. Von dieser Luftmenge werden 4 300 Nm<sup>3</sup>/h abgezweigt und wie in Beispiel 1 in einem SO<sub>3</sub>-Austreibeturm mit SO<sub>3</sub> (20 %) angereichert, so daß ein Kontaktgas mit

4 750 Nm <sup>3</sup> /h	SO <sub>2</sub>
860 Nm <sup>3</sup> /h	SO <sub>3</sub>
2 850 Nm <sup>3</sup> /h	O <sub>2</sub>
35 400 Nm <sup>3</sup> /h	N <sub>2</sub>

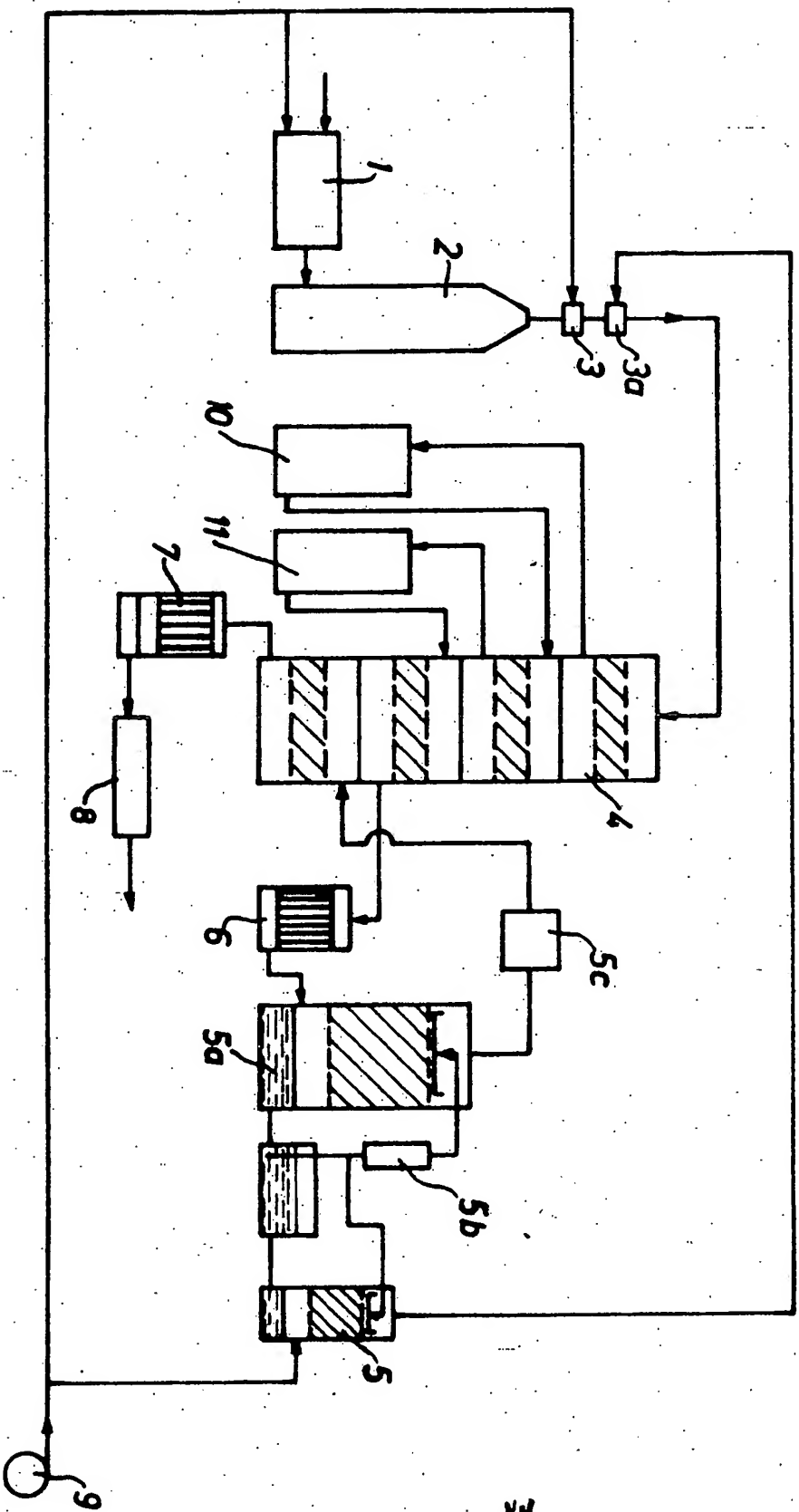
zur Verfügung steht.

Hinsichtlich der Umsetzung im Kontakt gilt das Gleiche wie in Beispiel 1. Auch hierbei wird die Umsatzsteigerung in der ersten Horde durch die  $\text{SO}_3$ -Zugabe gesenkt, so daß die sich einstellende Reaktionstemperatur von etwa  $615^\circ \text{C}$  auf  $590^\circ \text{C}$  zurückgeht. Dabei wird ein  $\text{SO}_2$ -Umsatz von 66 % erzielt. Der Gesamtumsatz im fünfstufigen Kontaktsystem mit einer Zwischenabsorption vor der vorletzten Stufe beträgt 99,8 % an  $\text{SO}_2$ .

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur katalytischen Oxydation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  in mehreren Kontaktstufen mit einer Zwischenabsorption des intermediär gebildeten  $\text{SO}_3$  nach einem  $\text{SO}_2$ -Umsatz von etwa 80 bis 95 %, dadurch gekennzeichnet, daß man den  $\text{SO}_2$ -haltigen Gasen vor dem Einbringen in die erste Kontaktstufe zusammen mit zumindest einem Teilstrom der notwendigen Verdünnungsluft etwa 2 bis 10 Volumenprozent  $\text{SO}_3$  zusetzt, wobei dieser  $\text{SO}_2$ -haltige Teilstrom durch Ausblasen von Oleum erzeugt wird.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Schwefelverbrennungsgase mit einer Konzentration von 10 bis 21 %  $\text{SO}_2$  mit  $\text{SO}_3$ -haltiger Verdünnungsluft auf eine Konzentration von 10 bis 14 Volumenprozent  $\text{SO}_2$  und von 2 bis ca. 10 Volumenprozent  $\text{SO}_3$  gebracht werden.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Röst- oder Spaltgase mit einer Konzentration von 10 bis 30 %  $\text{SO}_2$  mit  $\text{SO}_3$ -haltiger Verdünnungsluft auf eine Konzentration von 10 bis ca. 20 Volumenprozent  $\text{SO}_2$  und von 2 bis ca. 10 Volumenprozent  $\text{SO}_3$  gebracht werden.
- 4) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdünnungsluft durch einen flüssigkeitsseitig parallel zum Oleumturm geschalteten Ausblaseturm geleitet und mit  $\text{SO}_3$  beladen wird.

109851/1447



12 1 17-42 AM: 02.06.1970 ON: 16.12.1971

2026818

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**